WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69795 C07C 2/08 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)

DE

PCT/EP00/04286 (21) Internationales Aktenzeichen:

11. Mai 2000 (11.05.00) (22) Internationales Anmeldedatum:

(30) Prioritätsdaten:

12. Mai 1999 (12.05.99)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

199 22 038.7

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZ, Ralf [DE/DE]; Maulbronner Hof 35, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, D-67227 Frankenthal (DE). NEUMANN, Hans-Peter [DE/DE]; Mittelstrasse 12, D-67067 Ludwigshafen (DE). BROX, Wolfgang [DE/DE]; Im Grund 13, D-69118 Heidelberg (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, curopäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: METHOD FOR THE OLIGOMERISATION OF C2-C8-OLEFINS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON C2- BIS C8-OLEFINEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the oligomerisation of C2-C8-olefins. A flow of an olefin-containing hydrocarbon mixture is subsequently guided in n successive adiabatically operated reaction zones via a heterogeneous, nickel-containing oligomerisation catalyst, whereby $n \ge 2$. The temperature of the hydrocarbon mixture is increased (ΔT_{Reakt}) in each reaction zone. The hydrocarbon mixture having a temperature (Tein) enters the first reaction zone and is cooled to a temperature before entering each further reaction zone, whereby said last temperature can exceed or fall short of (Tein) by up to 20° C respectively. The relative catalyst volumes of the individual reaction zones are measured in such a way that the difference of the increase (ΔT_{Reakl}) amounts to not more than 20° C when two reaction zones are being compared.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Oligomerisierung von C2-C8-Olefinen, bei dem ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit n ≥ 2, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Temperaturerhöhung ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die Tein um jeweils bis zu 20 °C über- oder unterschreiten kann, und wobei die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reaktionszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20 °C beträgt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

4.7	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	ŞI	Slowenien
AL AM	Amenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
		GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BE	Belgien Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF		HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin		Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IS		MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO		YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan		Norwegen	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	211	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumânien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dânemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Oligomerisierung von C2- bis C8-Olefinen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - bis C_8 -Olefinen in mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionszonen.

10 Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen (Fluidized Catalyst Cracking) als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Es ist bekannt, die C4-Fraktion, d.h. ein im Wesentlichen aus Butenen und Butanen bestehendes Gemisch, gegebenenfalls nach Abtrennung des 15 iso-Butens, zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere von Octenen und Dodecenen, zu verwenden. Sowohl die Octene als auch die Dodecene können nach der Hydroformylierung und anschließender Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z.B. zur Herstellung von

Weichmachern oder Tensiden verwendet werden.

20

Die Oligomerisierung wird großtechnisch entweder unter homogener oder heterogener Katalyse durchgeführt. Das homogen katalysierte Verfahren weist den Nachteil auf, dass der Katalysator vom Reaktionsgemisch getrennt werden muß. Dieser Abtrennungsschritt ver-25 ursacht Abfallströme, die aufwendig aufgearbeitet werden müssen. Außerdem läßt sich der homogene Katalysator nicht regenerieren.

Die beschriebenen Nachteile bestehen bei der heterogen katalysierten Olefinoligomerisierung nicht. Die wichtigsten industriell
30 ausgeübten heterogen katalysierten Olefinoligomerisierungsverfahren sind z.B. in A. Chauvel und G. Lefebvre, Petrochemical Process, Edition Technip (1989), S. 183-187 und F. Asinger, Die petrolchemische Industrie, Akademie-Verlag (1971), S. 278-299 angegeben.

35

Die Oligomerisierungsreaktion am heterogenen Katalysator verläuft exotherm. Aufgrund der niedrigeren Investitionskosten ist man bestrebt, die Olefinoligomerisierung in adiabatisch betriebenen Reaktoren durchzuführen. Unter adiabatischer Reaktionsführung wird im Unterschied zur isothermen Reaktionsführung, bei der die bei einer exothermen Umsetzung entstehende Reaktionswärme durch Kühlung mittels Kühl- oder Thermostatiervorrichtungen abgeführt und so die Temperatur im Reaktor konstant, d.h. isotherm, gehalten wird, eine Betriebsweise verstanden, bei der die in einer exothermen Reaktion freiwerdende Wärmemenge nahezu aussschließlich von der Reaktionsmischung im Reaktor aufgenommen und keine Kühlung durch Kühlvorrichtungen angewandt wird. Bei der adiabati-

schen Fahrweise erfolgt der Abtransport sowohl der gebildeten Reaktionsprodukte als auch der Reaktionswärme durch den durch die
Reaktionszone geleiteten Strom des Reaktionsgemisches. Die Temperatur des Kohlenwasserstoffstroms steigt daher entlang des Reaktors mit fortlaufendem Reaktionsfortschritt an. Die Temperaturdifferenz zwischen Austritts- und Eintrittstemperatur des Reaktionsgemisches wird bisweilen als Temperaturtönung bezeichnet.

Eine Möglichkeit der Verfahrenssteuerung besteht in der Regelung 10 der Eintrittstemperatur des Kohlenwasserstoffgemisches. Aus Gründen der Energieersparnis ist eine Temperatur des eintretenden Kohlenwasserstoffgemisches bevorzugt, die möglichst nahe bei Umgebungstemperatur liegt. Andererseits muss die Eintrittstemperatur ausreichend hoch sein, um die gewünschte Katalysatoraktivität 15 und Reaktionsgeschwindigkeit und somit den angestrebten Umsatz zu gewährleisten. Weiter ist die mit zunehmender Betriebsdauer nachlassende Katalysatoraktivität zu berücksichtigen. Üblicherweise wird beim Nachlassen der Katalysatoraktivität die Eintrittstemperatur höher gewählt, um eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu 20 erreichen und damit die mit der Zeit abnehmende Katalysatoraktivität zu kompensieren. Die Eintrittstemperatur kann allerdings nicht beliebig erhöht werden. Die maximale Temperatur, die das Kohlenwasserstoffgemisch beim Passieren der Reaktionszone erreichen darf, ist nach oben durch Sicherheitsaspekte und praktische 25 Erwägungen, wie den Maximaldruck, für den die verwendete Anlage ausgelegt ist, begrenzt. Ist die Katalysatoraktivität soweit zurückgegangen, dass das Kohlenwasserstoffgemisch beim Austritt aus der Reaktionszone notwendigerweise diese maximale Temperatur hat, so ist der Katalysator erschöpft und muss durch neuen Katalysator 30 ersetzt werden. Die maximale Eintrittstemperatur ist also durch die maximal zulässige Reaktoraustrittstemperatur abzüglich der über den Reaktor auftretenden Temperaturtönung festgelegt.

Die ältere Anmeldung DE-197 505 31.7 beschreibt ein Verfahren zur 35 Herstellung von Octenen und Dodecenen durch Oligomerisierung von Buten-1 und/oder Buten-2 und Butan enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen über einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, wobei man solche Mengen des von dem Reaktionsgemisch abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in die Oligomerisierungsreaktion zurückführt, dass die maximale Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktions-Kohlenwasserstoff-Gemisch, nicht übersteigt.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, einen adiabatisch betriebe-45 nen Festbettreaktor in mehrere Reaktionszonen zu unterteilen, wobei das Reaktionsgemisch zwischen den einzelnen Reaktionszonen durch indirekten Wärmetausch oder durch Kaltgaseinmischung geWO 00/69795

3

kühlt wird, vgl. z.B. M. Baerns (Hrsg.) Chem. Reaktionstechnik, Thieme-Verlag, 1987, S. 249.

PCT/EP00/04286

Die ältere Anmeldung DE 199 15 357.4 beschreibt ein Verfahren zur 5 Oligomerisierung von C2-C8-Olefinen an einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, wobei der Katalysator vor dem Inkontaktbringen mit dem Einsatzkohlenwasserstoffgemisch vorbehandelt wird, indem er mit einem demgegenüber olefinärmeren Kohlenwasserstoffgemisch in Kontakt gebracht wird. Es ist ausgeführt, dass 10 die Betriebsphase in einer Reaktorkaskade aus zwei oder mehreren Oligomerisierungsreaktoren durchgeführt werden kann, wobei das teilumgesetzte Reaktionsgemisch nach Verlassen des einen Reaktors und vor Eintritt in den nachfolgenden Reaktor der Kaskade gekühlt wird.

15

Aus der US 4,942,021 geht ein kontinuierliches mehrstufiges Verfahren zur Veredelung eines niedere Olefine enthaltenden Zulaufs hervor, wobei der Zulauf in einem ersten Reaktor über einen sauren Zeolith-Katalysator geleitet wird; der Austrag aus dem ersten 20 Reaktor durch Einspritzen von Wasser gekühlt wird; das Gemisch von Reaktoraustrag und Wasser in einen zweiten Reaktor über einen metallhaltigen Zeolith-Katalysator geleitet wird.

Die US 5,019,357 offenbart ein zweistufiges katalytisches System 25 zur Umwandlung eines Niederolefinzulaufs in schwerere flüssige Kohlenwasserstoffe.

Die in den einzelnen Reaktionszonen auftretende Temperaturtönung ist geringer als in einem einheitlichen Reaktor gleichen Kataly-30 satorvolumens. Der Temperaturbereich, über den die Eintrittstemperatur variiert werden kann, um die nachlassende Katalysatoraktivität zu kompensieren, ist daher bei dieser Anordnung höher. Der Katalysator kann somit über einen längeren Zeitraum verwendet werden, was einen Kostenvorteil darstellt.

35

Es ist festgestellt worden, dass bei Verwendung Nickel enthaltender Oligomerisierungskatalysatoren bei gleichmässiger Aufteilung des Katalysatorvolumens auf z.B. zwei Reaktionszonen die Temperaturtönung in der ersten Reaktionszone erheblich größer ist als in 40 der zweiten Reaktionszone. Der Temperaturbereich, über den die Eintrittstemperatur variiert werden kann, ist durch die höhere Temperaturtönung in der ersten Reaktionszone begrenzt, da die Maximaltemperatur, die das Kohlenwasserstoffgemisch erreichen darf, dort früher erreicht wird als in der zweiten Reaktionszone. Die 45 obere Temperaturgrenze kann daher in der zweiten Reaktionszone nicht vollständig ausgenutzt werden; der Katalysator in der zweiten Reaktionszone ist noch aktiv, während der Katalysator in der

4

ersten Reaktionszone bereits ausgetauscht werden muss. Die Katalysatoraktivität in der zweiten Reaktionszone kann daher nicht vollständig ausgeschöpft werden.

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das eine möglichst vollständige Nutzung der Katalysatoraktivität erlaubt.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, indem das Ka10 talysatorvolumen so auf die Reaktionszonen verteilt wird, dass
die in den einzelnen Reaktionszonen auftretenden Temperaturtönungen möglichst gleich hoch sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren, bei dem ein 15 Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit $n \geq 2$, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Temperaturerhöhung

- 20 ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur T_{ein} in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu 20°C über- oder unterschreiten kann, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die relativen Kataly-
- 25 satorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reaktionszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20°C beträgt.

Die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen 30 sind demzufolge so bemessen, dass für alle Paare i,j

$$\left| \Delta T_{\text{Reakt}}^{i} - \Delta T_{\text{Reakt}}^{j} \right| \leq 20^{\circ}C$$

- 35 wobei $\Delta T_{\text{Reakt}}^i$ und $\Delta T_{\text{Reakt}}^j$ für die Temperaturerhöhung des Kohlenwasserstoffgemisches in der i-ten beziehungsweise j-ten Reaktionszone stehen, $n \geq 2$ ist, i von 2 bis n und j von 1 bis i-1 läuft.
- 40 Vorzugsweise ist |ΔT_{Reakt}i ΔT_{Reakt}j | ≤ 10°C, insbesondere ≤ 5°C. Mit anderen Worten sollen die relativen Katalysatorvolumina so bemessen sein, dass die in den einzelnen Reaktionszonen auftretenden Wärmetönungen innerhalb eines Temperaturbandes von 20°C, vorzugsweise 10°C, insbesondere 5°C, liegen. Die Anzahl n der Re-45 aktionszonen beträgt vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3.

5

Um die vorstehende Bedingung zu erfüllen, ist das Katalysatorvolumen der zweiten und — sofern vorhanden — jeder weiteren Reaktionszone größer als das der vorhergehenden und zwar im Allgemeinen um etwa 30 bis 60 Vol.-% größer. Im bevorzugten Fall von zwei Resaktionszonen (n=2) liegt das Verhältnis des Katalysatorvolumens der ersten Reaktionszone zum Katalysatorvolumen der zweiten Reaktionszone vorzugsweise im Bereich von 30:70 bis 45:55 und beträgt insbesondere etwa 40:60. Bei Verwendung von Reaktionszonen mit im Wesentlichen einheitlichem Querschnitt sind entsprechend die zweite und jede weitere Reaktionszone demzufolge länger als die vorhergehende.

Das Kohlenwasserstoffgemisch tritt mit einer Temperatur Tein in die erste Reaktionszone ein. Aufgrund der exothermen Umsetzung in 15 der Reaktionszone tritt es mit einer höheren Temperatur aus dieser aus. Vor dem Eintritt in eine weitere Reaktionszone wird es auf eine Temperatur innerhalb 20°C, vorzugsweise innerhalb 10°C, insbesondere 5°C, von Tein gekühlt. Das Kühlen des Kohlenwasserstoffgemisches erfolgt vorzugsweise durch indirekten Wärmetausch, 20 üblicherweise durch geeignete Wärmetauscher oder dergleichen. Es können mit Vorteil mehrere in Reihe geschaltete Wärmetauscher verwendet werden, die bei Bedarf zu- oder abgeschaltet werden können. Das Einspritzen von Kühlmitteln oder frischem, olefinhaltigen Zulauf in das teilumgesetzte Kohlenwasserstoffgemisch ist 25 nicht bevorzugt. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Zusammensetzung des teilumgesetzten Kohlenwasserstoffgemisches zwischen den Reaktionszonen nicht verändert wird, d.h. es werden vorzugsweise keine Komponenten abgetrennt oder beigemischt.

30 In der Regel ist T_{ein} umso höher zu wählen, je länger der Katalysator im Einsatz war, um die mit der Betriebszeit abnehmende Katalysatoraktivität zu kompensieren. T_{ein} kann z.B., insbesondere bei Verwendung eines C₄-Olefine enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisches, im Bereich von 20 bis 120°C variiert werden. Die maximale 35 Austrittstemperatur ist im Wesentlichen durch Sicherheitsaspekte und in bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, bei denen mit flüssigen Einsatzgemischen gearbeitet wird, dadurch bestimmt, dass das Kohlenwasserstoffgemisch bei dem gewählten Druck noch in flüssiger Phase vorliegt.

40

Die Reaktionszonen im erfindungsgemäßen Verfahren werden adiabatisch betrieben. Unter adiabatischer Reaktionsführung wird eine Betriebsweise verstanden, bei der die bei der Oligomerisierung am heterogenen Katalysator entstehende Wärmemenge praktisch vollständig vom Einsatzgemisch abgeführt wird und keine Kühlung durch Kühl- oder Thermostatiervorrichtungen angewandt wird. Es versteht sich, dass ein vernachlässigbar kleiner Teil der bei der exo-

thermen Reaktion freiwerdenden Wärmemenge unvermeidlich auch vom Reaktorkörper aufgenommen und durch Wärmeleitung und -abstrahlung an die Umwelt abgegeben wird. Im technischen Sinne wird deshalb unter einer adiabatischen Reaktionsführung eine Betriebsweise verstanden, bei der, abgesehen von dem durch natürliche Wärmeleitung und -abstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegebenen Teil der Reaktionswärme, die gesamte Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen und mit diesem aus dem Reaktor abgeführt wird.

10

Die verwendbaren heterogenen Nickel enthaltenden Katalysatoren können unterschiedliche Struktur aufweisen. Es kommen an sich bekannte Katalysatoren in Betracht, wie sie in C.T. O'Connor et al., Catalysis Today, Bd.6 (1990), S.336-338 beschrieben sind. 15 Insbesondere werden trägergebundene Nickelkatalysatoren eingesetzt. Die Trägermaterialien können z.B. Kieselsäure, Tonerde, Aluminosilicate, Aluminosilicate mit Schichtstrukturen und Zeolithe, wie Mordenit, Faujasit, Zeolith X, Zeolith-Y und ZSM-5, Zirkoniumoxid, das mit Säuren behandelt ist, oder sulfatiertes Ti-20 tandioxid sein. Besonders geeignet sind Fällungskatalysatoren, die durch Mischen wässriger Lösungen von Nickelsalzen und Silicaten, z.B. Natriumsilicat mit Nickelnitrat, und gegebenenfalls Aluminiumsalzen, wie Aluminiumnitrat, und Calcinieren erhältlich sind. Weiterhin sind Katalysatoren verwendbar, die durch Einlage-25 rung von Ni²⁺-Ionen durch Ionenaustausch in natürliche oder synthetische Schichtsilicate, wie Montmorillonite, erhalten werden. Geeignete Katalysatoren können auch durch Imprägnieren von Kieselsäure, Tonerde oder Alumosilicaten mit wässrigen Lösungen löslicher Nickelsalze, wie Nickelnitrat, Nickelsulfat oder Nickelch-30 lorid, und anschließende Calcinierung erhalten werden.

Nickeloxid enthaltende Katalysatoren sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die im Wesentlichen aus NiO, SiO2, TiO2 und/oder ZrO2 sowie gegebenenfalls Al2O3 bestehen. Derartige 35 Katalysatoren sind insbesondere bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Oligomerisierung von Butenen herangezogen wird. Sie führen zu einer Bevorzugung der Dimerisierung gegenüber der Bildung höherer Oligomere und liefern überwiegend lineare Produkte. Am meisten bevorzugt ist ein Katalysator, der als we-40 sentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält. Ein solcher Katalysator ist durch Fällung der Katalysatormasse bei pH 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wässrigen Lösung zu 45 einer Alkaliwasserglaslösung, die Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern bei 350 bis 650°C erhältlich. Zur Herstellung dieser Katalysatoren wird im einzel-

nen auf die DE-4339713 verwiesen. Auf die Offenbarung dieser Druckschrift und den darin zitierten Stand der Technik wird voll-inhaltlich Bezug genommen.

5 Der Katalysator liegt vorzugsweise in stückiger Form, z.B. in Form von Tabletten, z.B. mit einem Durchmesser von 2 bis 6 mm und einer Höhe von 3 bis 5 mm, Ringen mit z.B. 5 bis 7 mm Außendurchmesser, 2 bis 5 mm Höhe und 2 bis 3 mm Lochdurchmesser, oder Strängen unterschiedlicher Länge eines Durchmessers von z.B. 1,5 lo bis 5 mm, vor. Derartige Formen werden auf an sich bekannte Weise durch Tablettierung oder Extrusion, meist unter Verwendung eines Tablettierhilfsmittels, wie Graphit oder Stearinsäure, erhalten.

Es ist möglich, in den einzelnen Reaktionszonen unterschiedliche 15 Oligomerisierungskatalysatoren einzusetzen, obgleich die Anwendung des gleichen Katalysators in sämtlichen Reaktionszonen bevorzugt ist.

Bei dem eingesetzten olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch han-20 delt es sich in der Regel um ein im Wesentlichen aus Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch, obgleich auch reine Olefinströme verwendet werden können. Das Gemisch enthält vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere 60 bis 100 Gew.-%, C2- bis C8-Olefine, vorzugsweise C4- bis C6-Olefine, 25 insbesondere Butene. Bei Einsatz von C4-Kohlenwasserstoffgemischen werden erfolgreich solche mit einem Olefingehalt von 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-%, verwendet. Die Olefinfraktion kann ein einzelnes Olefin, wie n-Hexen, Propylen, oder ein Gemisch isomerer Olefine, wie isomere Butene, oder ein Gemisch 30 von Olefinen unterschiedlicher Kohlenstoffzahl, wie Gemische von 3-Hexen und 2-Penten, Propylen und Buten oder Propylen und Ethen, umfassen. Die enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe weisen in der Regel die gleiche Kohlenstoffanzahl wie die Olefinfraktion auf. In vielen Fällen ist es im Hinblick auf die Eigenschaften 35 der Oligomerisierungsprodukte bevorzugt, dass im eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.%, bezogen auf die Olefinfraktion, verzweigte Olefine enthalten sind.

40 Ein bevorzugtes Gemisch enthält 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, Butene und 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-% iso-Buten (bezogen auf die Butenfraktion). Die Butenfraktion weist im Allgemeinen folgende Zusammensetzung auf (jeweils bezogen auf die Butenfraktion):

8

1-Buten 1 bis 99 Gew.-%, cis-2-Buten 1 bis 75 Gew.-%, trans-2-Buten 1 bis 75 Gew.-%, iso-Buten 1 bis 5 Gew.-%.

5

Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um einen iso-Buten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einem Steamcracker handelt. Raffinat II weist z.B. folgende Zusammensetzung auf:

10

15

i-,n-Butan 30 Gew.-%; i-Buten 2 Gew.-% 1-Buten 35 Gew.-%, trans-2-Buten 19 Gew.-%, cis-2-Buten 14 Gew.-%.

Die großtechnisch zugänglichen Kohlenwasserstoffgemische, die als Einsatzgemische für die Zwecke der vorliegenden Erfindung in Betracht kommen, enthalten oftmals Verbindungen, die als Katalysatorgifte wirken und den Oligomerisierungskatalysator deaktivieren. Hierzu zählen sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ether sowie stickstoffhaltige, schwefelhaltige und halogenhaltige Verbindungen. Die Anwesenheit solcher Katalysatorgifte würde zu einer unerwünschten Verringerung der Katalysatoraktivität führen.

Gemäß einem bevorzugten Aspekt der Erfindung wird das Kohlenwasserstoffgemisch daher vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator zur Entfernung von Katalysatorgiften über ein Adsorptionsmit-30 tel geleitet. Als Adsorptionsmittel sind Molekularsiebe, vorzugsweise mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Å bis 15 Å geeignet. Als Molekularsiebe können kristalline, natürliche Aluminiumsilicate, wie z.B. Schichtgittersilicate, wie auch synthetische Molekularsiebe eingesetzt werden. Weiter sind kommerzielle 35 Molekularsiebe, wie z.B. Typen der Fa. Bayer, Dow, Union Carbide, Laporte oder Mobil, geeignet. Die Molekularsiebe können z.B. Zeolithe vom A-, X- und Y-Typ sein. Ferner sind auch synthetische Molekularsiebe geeignet, die neben Silicium und Aluminium als Hauptbestandteile noch andere Atome als Nebenbestandteile aufwei-40 sen. Diese können z.B. durch einen Ionenaustausch mit den austauschbaren Kationen in den Zeolithen eingebaut werden. Beispielhaft sei hier der Austausch mit seltenen Erden, wie z.B. Gallium, Indium oder Lanthan, oder mit Nickel, Cobalt, Kupfer, Zink oder Silber, aufgeführt. Darüber hinaus können auch synthetische Zeo-45 lithe, in welchen andere Atome, wie z.B. Bor oder Phosphor, die

9

durch Kopräzipitation in das Gitter miteingebaut worden sind, eingesetzt werden.

Weitere geeignete Adsorptionsmittel sind z.B. Aluminiumoxide,
5 Aluminiumphosphate, Siliciumdioxide, Kieselgur, Titandioxide,
2irkondioxide, polymere Adsorbentien und Gemische davon. Das
Überleiten des Kohlenwasserstoffgemisches über das Adsorptionsmittel erfolgt zweckmäßigerweise in einem Festbett oder einem
Wanderbett. Das Kohlenwasserstoffgemisch kann beim Überleiten
10 über das Adsorptionsmittel in gasförmiger oder flüssiger Phase
vorliegen, liegt aber vorzugsweise in flüssiger Phase vor.

Die Konzentration an sauerstoffhaltigen, schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und halogenhaltigen Verbindungen im Kohlenwasser-15 stoffgemisch wird vorzugsweise auf weniger als 1 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-ppm, verringert.

Sind Diolefine oder Alkine im Kohlenwasserstoffgemisch vorhanden, werden diese vor der Oligomerisierung vorzugsweise auf weniger 20 als 10 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 5 Gew.-ppm, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-ppm, aus demselben entfernt. Die Entfernung der Diolefine und Alkine kann z.B. durch selektive Hydrierung, z.B. gemäß EP-81041 und DE-1568542, erfolgen.

25 Die Oligomerisierungsreaktion findet vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 280°C, insbesondere von 30 bis 140°C und besonders bevorzugt von 40 bis 130°C, und bei einem Druck von 10 bis 300 bar, vorzugsweise von 15 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßig so ausgewählt, dass 30 bei der eingestellten Temperatur das Kohlenwasserstoffgemisch flüssig vorliegt.

Bei den Reaktionszonen handelt es sich in der Regel um mit dem Katalysator beschickte zylindrische Reaktoren, die von dem vor35 zugsweise flüssigen Reaktionsgemisch von oben nach unten oder umgekehrt durchströmt werden. Die Reaktionszonen können auch als Abschnitte in einem einheitlichen Reaktorgehäuse ausgestaltet sein.

40 Nach dem Verlassen der letzten Reaktionszone werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen getrennt. Die abgetrennten Oligomere können in einem nachfolgenden Fraktionierungsschritt aufgereinigt werden.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung begrenzt man die maximale Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch auf 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 22 Gew.-%, bezogen auf das Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch. In der Regel 5 wird eine untere Grenze von 10 Gew.-% Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch vor dessen Aufarbeitung nicht unterschritten. Durch diese Vorgehensweise kann die Selektivität des erfindungsgemäßen Oligomerisierungsverfahrens bezüglich linearer Oligomere beträchtlich erhöht und die Katalysatordeaktivierung verzögert 10 werden. Die Begrenzung der Oligomerenkonzentration kann durch eine Verringerung der Verweilzeit in der Reaktionszone, d.h. eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden. Hierzu wird mit Vorteil ein Teilstrom des von den gebildeten Oligomeren befreiten, aus der letzten Reaktionszone austretenden Kohlenwas-15 serstoffstroms, der im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffe besteht, in die erste Reaktionszone zurückgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu frisch zugeführtem Einsatzkohlenwasserstoffstrom beträgt z.B. 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7, besonders bevorzugt 1 bis 20 4, wobei sich diese Werte auf den stationären Zustand des Reaktionssystems beziehen.

Es hat sich gezeigt, dass bei der bevorzugten Begrenzung des maximalen Oligomerenanteils im Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch
25 auf Werte von weniger als 30 Gew.-% vor allem bei niedriger Konzentration der Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch das
zur Erreichng hoher Olefinumsätze, z.B. von 95% und mehr, erforderliche Katalysatorvolumen bisweilen sehr groß wird. Man hat gefunden, dass das Gesamtkatalysatorvolumen deutlich reduziert wer30 den kann, wenn das Oligomerisierungsverfahren in einer zweistufigen Kaskade durchgeführt wird, wobei nach jeder Stufe ein Teil
des von den in der jeweiligen Stufe gebildeten Oligomeren befreiten Kohlenwasserstoffstroms vor die jeweilige Stufe zurückgeführt
wird.

35

Daher betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - C_8 -Olefinen, bei dem

- ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches 40 in einer ersten Reaktionsstufe über einen Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator geleitet wird,
- nach der ersten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomeren abgetrennt werden und der
 von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom I in zwei Teilströme Ia und Ib aufgeteilt wird,

PCT/EP00/04286

11

- der Teilstrom Ia in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der Teilstrom Ib in einer zweiten Reaktionsstufe über ein Bett eines Nickel enthaltenden heterogenen Katalysators geleitet wird,

5

WO 00/69795

- nach der zweiten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom II in zwei Teilströme IIa und IIb geteilt wird,
- der Teilstrom IIa in die zweite Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der andere Teilstrom IIb aus dem Verfahren ausgeleitet wird,

15

10

- wobei die Verhältnisse von Ia/Ib und IIa/IIb so gewählt sind, dass die Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 30 Gew.-% in keiner Reaktionsstufe übersteigt.
- 20 Die vorstehenden Ausführungen, insbesondere hinsichtlich des verwendeten Katalysators und Einsatzkohlenwasserstoffgemisches, gelten, soweit vom Kontext nicht anders ersichtlich, auch für diesen Aspekt der Erfindung.
- 25 Mit Vorteil umfasst die erste und/oder zweite Reaktionsstufe mehrere aufeinanderfolgende adiabatisch betriebene Reaktionszonen, wie dies weiter oben beschrieben ist.

Vorzugsweise liegt das Verhältnis des Anteils am Gesamtumsatz der 30 ersten Reaktionsstufe zur zweiten Reaktionsstufe im Bereich von 1,5:1 bis 5:1, insbesondere 2:1 bis 4,5:1.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Figur und das folgende Beispiel näher veranschaulicht.

35

Fig. 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung. Die Vorrichtung umfasst zwei Reaktionsstufen (100) bzw. (200), die jeweils aus zwei Reaktionszonen bestehen (110; 120) bzw. (210; 220). Zwischen den beiden Reaktionszonen wird das Reaktionsgemisch jeweils in den Wärmetauschern (102) bzw. (202) gekühlt. In den Wärmetauschern (101) bzw. (201) wird das Kohlenwasserstoffgemisch auf die jeweilige Eintrittstemperatur gebracht. Nach dem Verlassen der ersten Reaktionsstufe wird das Reaktionsgemisch über die Leitung (103) zur des Destillationskolonne (104) geleitet, wo die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und über die Leitung (105) abgeführt werden.

Die unumgesetzten Olefine und gesättigten Kohlenwasserstoffe wer-

den an der Leitung (106) abgenommen und teilweise in die erste Stufe zurückgeführt und teilweise über die Leitung (107) in die zweite Reaktionsstufe geleitet. Das Verhältnis des zurückgeführten Stroms zum in die zweite Stufe geleiteten Strom ist so geswählt, dass am Ausgang des Reaktors (100) eine vorgegebene Konzentration an Oligomeren nicht überschritten wird. Das Reaktionsgemisch der zweiten Stufe wird in der Destillationskolonne (204) in gebildete Oligomere und unumgesezte Olefine bzw. gesättigte Kohlenwasserstoffe aufgetrennt. Letztere werden über die Leitung (206) teilweise in die zweite Stufe zurückgeführt und teilweise über die Leitung (207) aus dem Verfahren ausgeleitet. Das Verhältnis des zurückgeführten Stroms zum ausgeleiteten Strom ist so gewählt, dass am Ausgang des Reaktors (200) eine vorgegebene Konzentration an Oligomeren nicht überschritten wird.

15

Beispiel: Mathematische Simulation eines Olefinoligomerisierungsverfahrens

Die Umsetzung eines Einsatzkohlenwasserstoffgemisches der nach20 stehenden Zusammensetzung an einem Katalysator, der gemäß
DE-4339713 in Form von Tabletten mit den Abmessungen 5 mm x 5 mm
hergestellt worden war (Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten: NiO 50 Gew.-%, TiO₂ 12,5 Gew.-%, SiO₂ 33,5 Gew.-%, Al₂O₃
4 Gew.-%), wurde mittels der Aspen plus-Software (Release 9.3)
25 der Fa. Aspen Tech, Stanford, simuliert. Die Berechnungen beruhen
auf einem kinetischen Modell der Umsetzung, das erstellt worden
ist, indem eine Vielzahl experimenteller Meßergebnisse mathematisch angepasst wurde.

30 Es wurde das Katalysatorvolumen berechnet, das bei 1-stufiger Fahrweise bzw. 2-stufiger Fahrweise mit unterschiedlicher Aufteilung des Gesamtumsatzes auf die beiden Stufen (4:1 beziehungsweise 2:1) zur Erlangung eines Gesamtumsatzes von 95% an Octenen und Dodecenen, bezogen auf den Butengehalt des eingesetzten Gemisches, erforderlich ist. Das Katalysatorvolumen bei 1-stufiger Fahrweise wurde willkürlich gleich 100% gesetzt. Es wurden Rückführströme zugrunde gelegt, die zu einer Maximalkonzentration der in der jeweiligen Reaktionsstufe gebildeten Oligomere im Reaktionsgemisch von 20 Gew.-% führen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Zusammensetzung des Einsatzkohlenwasserstoffgemisches:

	i-Buten	0	Gew%
	i-Butan	4,87	Gew%;
45	1-Buten	17,15	Gew%,
	cis-2-Buten	16,14	Gew%,

trans-2-Buten 42,37 Gew.-%, n-Butan 19,48 Gew.-%.

Tabelle: Relative Katalysatorvolumina zur Erreichung eines 5 95%-igen Umsatzes

1 - Auffin Dalamata		
l-stufige Fahrweise	100%	
2-stufige Fahrweise 4:1	75%	
2-stufige Fahrweise 2:1	55%	

Patentansprüche

30

45

Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - C_8 -Olefinen, bei dem ein 5 Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches nacheinander in n aufeinanderfolgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen über einen heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator geleitet wird, mit $n \ge 2$, wobei das Kohlenwasserstoffgemisch in jeder Reaktionszone eine Tem-10 peraturerhöhung ΔT_{Reakt} erfährt und das Kohlenwasserstoffgemisch mit einer Temperatur Tein in die erste Reaktionszone eintritt und vor dem Eintritt in jede weitere Reaktionszone auf eine Temperatur gekühlt wird, die T_{ein} um jeweils bis zu 20°C über- oder unterschreiten kann, dadurch gekennzeichnet, 15 dass die relativen Katalysatorvolumina der einzelnen Reaktionszonen so bemessen sind, dass beim Vergleich zweier Reakti-

onszonen die Differenz von ΔT_{Reakt} höchstens 20°C beträgt.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Differenz von ΔT_{Reakt} 20 höchstens 10°C beträgt.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei T_{ein} umso höher zu wählen ist, je länger der Katalysator im Einsatz war.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwei Reaktionszonen verwendet werden und das Verhältnis des Katalysatorvolumens der ersten Reaktionszone zum Katalysatorvolumen der zweiten Reaktionszone im Bereich von 30:70 bis 45:55 liegt.
 - 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Tein im Bereich von 20 bis 120°C liegt.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die maximale Konzentration an Oligomeren auf 30 Gew.-%, bezogen auf das Reaktions-Kohlenwasserstoffgemisch begrenzt.
- Verfahren nach Anspruch 6, wobei ein Teilstrom des von den gebildeten Oligomeren befreiten aus der n-ten Reaktionszone austretenden Kohlenwasserstoffstroms in die erste Reaktionszone zurückgeführt wird.
 - 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kohlenwasserstoffstrom in flüssiger Phase vorliegt.
 - 9. Verfahren zur Oligomerisierung von C_2 - C_8 -Olefinen, bei dem

15

- ein Strom eines olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches in einer ersten Reaktionsstufe über einen Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator geleitet wird,
- 5 nach der ersten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomeren abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom I in zwei Teilströme Ia und Ib aufgeteilt wird,
- der Teilstrom Ia in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der Teilstrom Ib in einer zweiten Reaktionsstufe über ein Bett eines Nickel enthaltenden heterogenen Katalysators geleitet wird,
- nach der zweiten Reaktionsstufe aus dem Kohlenwasserstoffstrom die gebildeten Oligomere abgetrennt werden und der von den gebildeten Oligomeren befreite Kohlenwasserstoffstrom II in zwei Teilströme IIa und IIb geteilt wird,

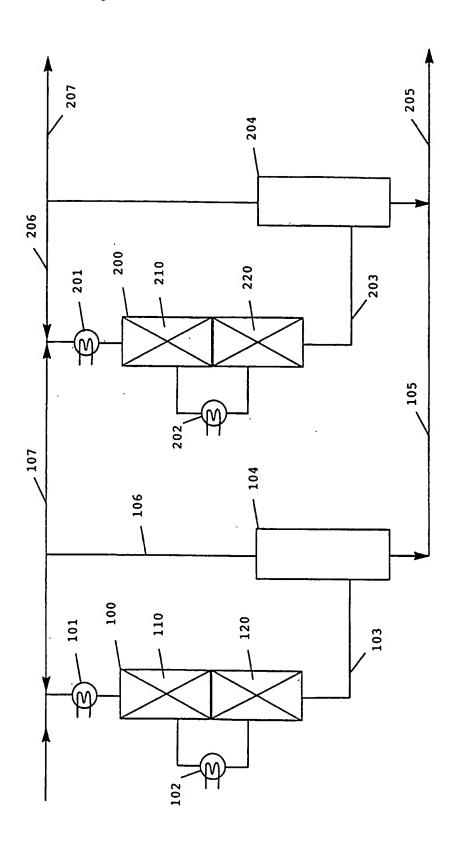
20

- der Teilstrom IIa in die zweite Reaktionsstufe zurückgeführt wird und der andere Teilstrom IIb aus dem Verfahren ausgeleitet wird,
- 25 wobei die Verhältnisse von Ia/Ib und IIa/IIb so gewählt sind, dass die Konzentration an Oligomeren im Reaktionsgemisch 30 Gew.-% in keiner Reaktionsstufe übersteigt.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Anteils am Gesamtumsatz der ersten Reaktionsstufe zur zweiten Reaktionsstufe im Bereich von 1,5:1 bis 5:1 liegt.

35

40

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Ional Application No PCT/EP 00/04286

A. CLASSIF IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C2/08		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	fication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
	cumentation searched (classification system followed by classification	ation symbols)	
IPC 7	C07C		
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent tha	t such documents are included in the fields se	arched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data I	base and, where practical, search terms used)
EPO-In	ternal .		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application		
A	US 4 942 021 A (GARWOOD WILLIAM 17 July 1990 (1990-07-17) cited in the application	E ET AL)	
P,A	WO 99 25668 A (BASF AG) 27 May 1999 (1999-05-27) cited in the application claims		1,6
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
Special ca	tegories of cited documents:	T later document published after the inte	emational filing date
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th	the application but
	dered to be of particular relevance document but published on or after the international	Invention	
filing d	date	"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	t be considered to
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the o	
citation	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in document is combined with one or me	ventive step when the
other	means	ments, such combination being obvio	
"P" docume later th	ent published prior to the international filing date but nan the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent	family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	arch report
1	9 July 2000	28/07/2000	
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 MV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (-31-70) 340-3016	Van Geyt, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inti Ional Application No . PCT/EP 00/04286

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4339713	A	24-05-1995	DE	59407191 D	03-12-1998
			WO	9514647 A	01-06-1995
			EP	0730567 A	11-09-1996
			ES	2122510 T	16-12-1998
			JP	9505618 T	03-06-1997
			US	5849972 A	15-12-1998
US 4942021		17-07-1990	US	4749820 A	07-06-1988
			NZ	213180 A	30-05-1988
			US	4740645 A	26-04-1988
			ZA	8506677 A	29-04-1987
			US	4717782 A	05-01-1988
WO 9925668	Α΄	27-05-1999	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen PCT/EP 00/04286

A KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C2/08		
Nach der Int	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Massifikationssystem und Massifikationssymbo C07C	ole)	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
EPO-In	or internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	vame der Datenbank und eva. Verwendete	Suchbegnite)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 39 713 A (BASF AG) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt		
A	US 4 942 021 A (GARWOOD WILLIAM E 17. Juli 1990 (1990-07-17) in der Anmeldung erwähnt 	E ET AL)	
P,A	WO 99 25668 A (BASF AG) 27. Mai 1999 (1999-05-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche		1,6
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer aber n "E" ålteres	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	T Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondem nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden
"L" Veröffer schein andere soll od ausge "O" Veröffe	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ler die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann allein aufgrund dieser Veröffentlik erfinderischer i ätigkeit benuhend betr "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategone in	chung nicht als neu oder auf ichtet werden utung; die beanspruchte Erfindung reit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen
eine B "P" Veröffer	ierutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber	naheliegend ist
Datum des	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
1	9. Juli 2000	28/07/2000	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bedlensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Geyt, J	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inti onales Aktenzeichen
PCT/EP 00/04286

tm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 4	339713	A	24-05-1995	DE WO EP ES JP US	59407191 D 9514647 A 0730567 A 2122510 T 9505618 T 5849972 A	03-12-1998 01-06-1995 11-09-1996 16-12-1998 03-06-1997 15-12-1998
US 4	 942021	Α	17-07-1990	US NZ US ZA US	4749820 A 213180 A 4740645 A 8506677 A 4717782 A	07-06-1988 30-05-1988 26-04-1988 29-04-1987 05-01-1988
WO 9	 925668	Α΄	27-05-1999	KEIN	lE	